

# ESTABELECIMENTO DE TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO DE PÓ NA FORMA DE CAMADA FINA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E NO NÍVEL DE TRAÇO EM AMOSTRAS DE ROCHAS E MINÉRIOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WD-XRFS)

Cristian S. Kayo, Ivone Mulako Sato  
Divisão de Caracterização Química de Materiais - MEQ

## OBJETIVO

Estabelecer a técnica de preparação de amostra na forma de camada fina utilizando amostras padrões primários. Avaliar a precisão, exatidão e sensibilidade da técnica comparando-a com as de pastilha prensada e fundida.

## METODOLOGIA

A técnica de camada fina<sup>(1)</sup> quando aplicada em amostra na forma de pó apresenta várias vantagens como os de minimizar o efeito matriz, utilizar pequenas quantidades de amostra e apresentar boa sensibilidade.

Foi estabelecido a partir de vários ensaios, a preparação de amostra na forma de camada fina. Esta consiste em depositar e espalhar o pó em uma das faces da fita durex de dupla face. A superfície é uma área circular de 20mm de diâmetro e a massa depositada é cerca de 10 mg. Inicialmente, uma das faces desta fita é fixa sobre um filme mylar, e na fase descoberta é realizada a deposição de material. Após, este procedimento, o conjunto (filme mylar, fita durex de dupla face e amostra) é recoberta por uma fita durex. A deposição e o espalhamento devem ser realizados com muito cuidado para evitar a perda de material e para obter uma superfície homogênea.

Para estudo comparativo, foram preparadas amostras na forma de discos fundidos. As curvas de calibração foram obtidas utilizando-se das amostras de referência da NBS (Argillaceous Limestone NBS-1b e Dolomitic Limestone NBS-88a) e do IPT (calcário IPT-44, calcário dolomítico IPT-48 e o calcário calcítico IPT-35).

Cerca de 1,0g de amostra é misturada em 5,5g de tetraborato de lítio e 0,5g de fluoreto de lítio como fundentes. A massa total é fundida num cadinho de Pt-Au num forno à 1000°C por aproximadamente 12 min. Após a fusão total da amostra, ela é vertida numa lingoteira e resfriada com um jato de ar.

Foram preparadas seis amostras paralelas.

## RESULTADOS

Na Tabela 1, encontram-se relacionados os dados obtidos das análises dos discos fundidos, (5 amostras paralelas) e valores certificados.

Os dados foram obtidos com um espectrômetro de fluorescência de raios X<sup>(2)</sup> (WD-XRFS), sequencial e automático da Rigaku Co. modelo RIX 3000. As condições experimentais de medidas são: um tubo de raios X de Rh com 50mA e 50kV de excitação, detectores de NaI (TI) e FPC e cristais analisadores LiF(200), PET(002), TAP(1010) e Ge(111).

Tabela 1. Dados obtidos das análises dos discos fundidos – Amostra: IPT-44

Elementos (%)	Valores certificados $\chi \pm \phi \chi$ (n=5)	Valores experimentais $\chi \pm \phi \chi$ (n=5)
SiO <sub>2</sub>	2,69 ± 0,03	2,69 ± 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33 ± 0,02	0,32 ± 0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 ± 0,02	0,3 ± 0,04
TiO <sub>2</sub>	0,019 ± 0,001	0,017 ± 0,002
MnO	0,015 ± 0,001	0,011 ± 0,001
CaO	50,5 ± 0,1	49,5 ± 1,53
MgO	2,93 ± 0,07	2,69 ± 0,09
Na <sub>2</sub> O	0,002 ± 0,001	---
K <sub>2</sub> O	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,013 ± 0,001	0,015 ± 0,001
SrO	0,040 ± 0,005	0,030 ± 0,004

$\chi \pm \phi$ : média e desvio

Na Tabela 2. estão o coeficiente de variação percentual (CV%), o erro relativo e o coeficiente de correlação linear (CC) das curvas de calibração dos elementos.

Tabela 2. Estatística dos elementos da Amostra IPT-44

Elementos (%)	Erro Relativo (%)	C.V. (%)	C.C.
SiO <sub>2</sub>	0	3,72	0,9992
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	±3,3	12,5	0,9997
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	3,33	0,9914
TiO <sub>2</sub>	±10,5	11,76	0,9576
MnO	±26,7	9,09	0,9988
CaO	±1,98	3,09	0,9930
MgO	±1,02	3,04	1,0000
Na <sub>2</sub> O	---	---	---
K <sub>2</sub> O	0	2,5	0,9756
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	±15,98	6,67	0,9914
SrO	±25,0	1,33	0,9904

## CONCLUSÕES

Os elementos Ca, Mg e Si, presentes como maiores constituintes na amostra, apresentaram uma incerteza a faixa de 3,0% em termos de coeficiente de variação percentual. Para os menores constituintes, como Al, Fe, Ti, Mn, K, P e Sr a incerteza variou entre 1,33 a 12,5%. O elemento Na, presente na amostra, na faixa de 20 µg/g, não apresentou sensibilidade adequada para sua determinação em discos fundidos.

Os elementos Si, Al, Fe, Co, Mg e K apresentaram um erro relativo menor que ± 3%. Os elementos Mn, P, Sr e Ti apresentaram desvios maiores, situando-se entre ±10,5 a 26,7%.

Uma comparação destes resultados de análises com os dados preliminares de camada fina demonstrou, principalmente, a perda de sensibilidade para os elementos leves (K, P, Na) e para os elementos presentes na amostra no nível de traços. Para os elementos presentes como maiores e menores constituintes foi obtida uma boa concordância. Para um estudo comparativo mais conclusivo, novos parâmetros instrumentais de medida (excitação, tempo fixo de contagem) devem ser estabelecidos para a técnica de preparação de amostras na forma de camada fina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Williams, K.L. Introduction to x-ray spectrometry, Allen & Unwin, 1987.
- [2] Salvador, V.L.R. Espectrometria de fluorescência de raios X- Curso Introductório, ABM, 1996.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO PADCT/CNPq

### Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração de: Vera L. Salvador, Wilson Scapin Jr. e Marcos Scapin